EFECTO DE LAS ENMIENDAS BÁSICAS SOBRE EL COMPLEJO DE CAMBIO EN ALGUNOS SUELOS ÁCIDOS DE LA REGIÓN PAMPEANA

GUILLERMO MILLÁN; MABEL VÁZQUEZ; ANTONINO TERMINIELLO & DIEGO SANTOS SBUSCIO

Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales – Universidad Nacional de La Plata. Av. 60 y 119, La Plata (CP 1900).
Correo electrónico: mvazquez@agro.unlp.edu.ar

Recibido: 09-02-10
Aceptado: 13-11-10

RESUMEN

La acidez edáfica causa problemáticas productivas derivadas de disturbios microbiológicos, aspectos nutricionales y hasta fitotoxicidad de Al^{3+}. El objetivo de este trabajo es: a) evaluar la capacidad de intercambio catiónico y dotación de nutrientes básicos de algunos suelos ácidos del ámbito de la Pradera Pampeana; b) cuantificar el Al^{3+} de su solución interna; c) evaluar la incidencia de enmiendas básicas sobre el complejo de cambio. Se analizó el pH actual/potencial, el complejo de cambio y Al^{3+} intercambiable en 10 suelos Argiudoles y Hapludoles seleccionados por su acidez. Adicionalmente se evaluó la capacidad de intercambio catiónico a cada nivel de pH del suelo. Los suelos estudiados presentaron deficiencias relativas de Ca^{+2}, en relación a Mg^{+2} y K^{+}, y en menor medida de Mg^{+2} en relación al K^{+}. Los valores de pH actual entre fuerte/ligeramente ácidos, se correspondieron con un pH potencial entre muy fuerte/medianamente ácido. El encalado propició el aumento de la capacidad de intercambio catiónico y el Ca intercambiable. Si bien el Al^{3+} intercambiable no alcanzó niveles de toxicidad, el agregado de cualquier combinación de corrector y dosis fue eficiente para disminuirlo entre 4 y 5 veces, respecto de la situación original. El yeso no modificó el efecto de la caliza sobre el Al^{3+}, pero su adición a la dolomita redujo la eficiencia del carbonato. Las dosis más eficientes para reducir el contenido de Al^{3+} intercambiable fueron las de 1.500 y 2.000 kg ha^{-1}, dentro de cada corrector.

Palabras clave: caliza, dolomita, yeso, pH actual y potencial.

APPLICATION OF BASIC AMENDMENTS ON ACID SOILS OF THE PAMPA REGION: EFFECT ON THE SOIL EXCHANGE COMPLEX

ABSTRACT

Edaphic acidity causes productivity problems due to microbiological and nutritional disturbances and Al^{+3} phytotoxicity. The purpose of this study was to: a) evaluate the cation exchange capacity and the amount of basic nutrients present in some acid soils of the Pampa Region, b) evaluate the exchangeable Al^{3+} concentration, and c) assess the effect of different rates and types of alkaline amendments on the exchange complex. Real and potential pH, the exchange complex and exchangeable Al^{3+} were studied in 10 acidic Argiudoll and Hapludoll soils. The same analyses were conducted on an Entic Hapludoll treated with different rates and types of amendments. In addition, the cation exchange capacity at each soil pH level was evaluated. The soils presented Ca^{+2} deficiency relative to Mg^{+2} and K^{+}, and to a lesser extent low Mg^{+2} concentrations relative to K^{+}. High to slightly acidic real pH corresponded with a high/moderately acidic potential pH. Liming increased the cation exchange capacity and exchangeable Ca^{+2}. Although exchangeable Al^{3+} was not present at toxic levels in the untreated soils, addition of any amendment combination and rate reduced its concentration 4 to 5-fold. Gypsum did not modify the calcite effect on Al^{3+}, but its addition to dolomite reduced carbonate efficiency. For each amendment, the best rates for lowering exchangeable Al^{+3} were 1,500 and 2,000 kg ha^{-1}.

Key words. Calcite, dolomite, gypsum, real and potential pH.

INTRODUCCIÓN

El proceso de acidificación de los suelos en zonas de clima tropical y subtropical se debe, fundamentalmente, a causas naturales, donde las temperaturas y precipitaciones constituyen factores de alta meteorización de los materiales originales, con el posterior lavado de las bases solubilizadas. En zonas de clima templado este proceso responde a diversas causas, entre las que pueden mencionarse la exportación de elementos básicos carentes de reposición natural, principalmente K^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}, ocasionada por las cosechas agropecuarias en planteos productivos sin la restitución balanceada de los elementos extraídos (Vázquez, 2007; Gelati & Vázquez, 2004; Cruzate & Casas, 2009), la erosión hídrica y la lixiviación en profundidad de las bases (Michelena *et al.*, 1989), el empleo de fertilizantes con alto índice de acidez y la implementación de labranzas reducidas o cero, con su posterior acumulación de materia orgánica en superficie (Burle *et al.*, 1997; Tang, 1998; Limousin & Tessier, 2007).

El incremento de la acidez del suelo trae aparejada la alteración de procesos químicos naturales. La disponibilidad de nutrientes, así como la actividad de los microorganismos se ven afectados. Se ha podido comprobar, que una arcilla saturada de H^+, producto del reemplazo de iones X^+ y X^{++} de los sitios de intercambio, no resulta estable; la red cristalina colapsa y libera Al^{3+}, Mn^{2+} y Fe^{3+}, principalmente, además de otras especies iónicas que pueden estar presentes como sustituyentes en las capas tetra y octaédricas de los minerales arcillosos (Zapata Hernández, 2004). Aún en ausencia de colapso, estos iones pasan a la solución del suelo y pueden ocupar los sitios de intercambio, aunque a diferentes pH según la especie considerada. Es por ello que el proceso de acidificación está íntimamente ligado a los iones mencionados, particularmente a la dinámica del Al^{3+} en la solución del suelo.

El Al es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza, representando el 8% en peso de la corteza terrestre. Durante el proceso de meteorización es removido de los minerales primarios y precipitado/cristalizado formando parte de minerales secundarios, principalmente como aluminosilicatos. Iones metálicos como Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, K^+ reemplazan el ión Al^{3+} en las estructuras cristalinas de los aluminosilicatos. A posteriori de la liberación, el Al^{3+}, así como otros iones remanentes en la solución (Fe^{2+}, Fe^{3+}), pueden formar óxidos u oxihidróxidos o complejarse con la materia orgánica (Boruvka & Kosák, 2001). La actividad del Al^{+3}, en equilibrio con las diferentes formas presentes en el suelo, decrece aproximadamente 1.000 veces por cada unidad de incremento en el valor de pH (Lindsay, 1979). La fitotoxicidad de esta especie involucra un efecto letal directo del ión en el crecimiento de las plantas y una reducción de la disponibilidad de fosfato (PO_4^{3-}) del suelo, causado por la precipitación de fosfato de Al [$Al(PO_4)$] (Lindsay, 1979; Rengel, 1992). Este elemento es también capaz de inhibir la absorción de Ca^{2+}, bloqueando canales en la membrana plasmática (Huang *et al.*, 1992) y de Mg^{2+}, haciendo lo propio con sitios de enlace de las proteínas de transporte (Rengel & Robinson, 1989).

La acidificación de los suelos acarrea, simultáneamente, la disminución de la capacidad de intercambio catiónico y con ello, la posibilidad de retener bases de intercambio, a causa de la disminución de cargas variables negativas (Blake *et al.,* 1999). Este fenómeno acelera progresivamente el perjuicio de la acidificación.

Estas problemáticas son tratadas con el agregado de enmiendas básicas, en general carbonáticas, tales como la caliza ($CaCO_3$) y la dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) (Caires *et al.*, 2004; Kaminski *et al.*, 2005; Bachiega Zambrosi *et al*., 2007a, b). En regiones tropicales con suelos genéticamente ácidos, se ha difundido ($CaSO_4.2H_2O$) el uso de yeso debido a la capacidad del SO_4^{2-} de actuar como «base de Lewis», y así precipitar al Al^{3+} (Zapata Hernández, 2004), así como la de formar polímeros de este elemento (Mitsuru *et al*., 1999), disminuyendo sus niveles tóxicos, frecuentes en esos ambientes. Paralelamente, el agregado de correctores puede producir cambios en la capacidad de intercambio catiónico del complejo coloidal y el nivel de saturación básica del mismo. Dichos cambios son variables, de acuerdo a la cantidad de coloides presentes y su naturaleza, pudiendo constituir beneficios adicionales de la práctica (Vázquez *et al*., 2005).

Se plantea como hipótesis que algunos suelos ácidos de zonas templadas de la Región Pampeana, presentarían desequilibrios de nutrientes básicos. Su tratamiento con distintos tipos y dosis de correctores básicos, ajustados a las condiciones edáficas locales, podrían mejorar esa situación, a la vez que aumentarían la capacidad de intercambio catiónico y disminuirían la potencial toxicidad del Al^{3+} intercambiable. El objetivo de este trabajo fue: a) evaluar la capacidad de intercambio catiónico y dotación de nutrientes básicos de algunos suelos ácidos del ámbito de la Pradera Pampeana; b) cuantificar el Al^{3+} de su solución interna; c) evaluar la incidencia de enmiendas básicas sobre las mencionadas variables.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo de suelos

Se seleccionaron 10 suelos de larga historia agropecuaria de la Región Pampeana de acuerdo al valor de pH (Fig. 1). El muestreo de los suelos seleccionados se realizó a una profundidad de 0-20 cm, empleando la metodología del muestreo compuesto (10 submuestras/50 ha). Los suelos seleccionados provinieron de la provincia de Buenos Aires (Tres Arroyos, Lincoln, Bavio, Pergamino, Luján, Baradero, Azul, C. Casares, Etcheverry) y de Córdoba (Laboulaye) (Tabla 1).

Ensayo de campo

Con la finalidad de evaluar la incidencia de enmiendas básicas sobre el complejo de cambio y el contenido de Al^{3+} se tomó 1 muestra compuesta (5 submuestras/muestra) para cada parcela de un suelo clasificado como Hapludol éntico, ubicado en la localidad de Laboulaye, provincia de Córdoba, donde se halla instalado un ensayo de corrección de la acidez. El establecimiento seleccionado se caracteriza por una intensa actividad tambera, donde la base de la alimentación está constituida por pasturas de alfalfa *(Medicago sativa* L. Merr*)* de alta producción. El ensayo fue instalado en el año 2006. El mismo fue realizado mediante un diseño en bloques completos al azar con parcela dividida, cada parcela fue de 5 x 18 m. Los tratamientos aplicados fueron: tes-

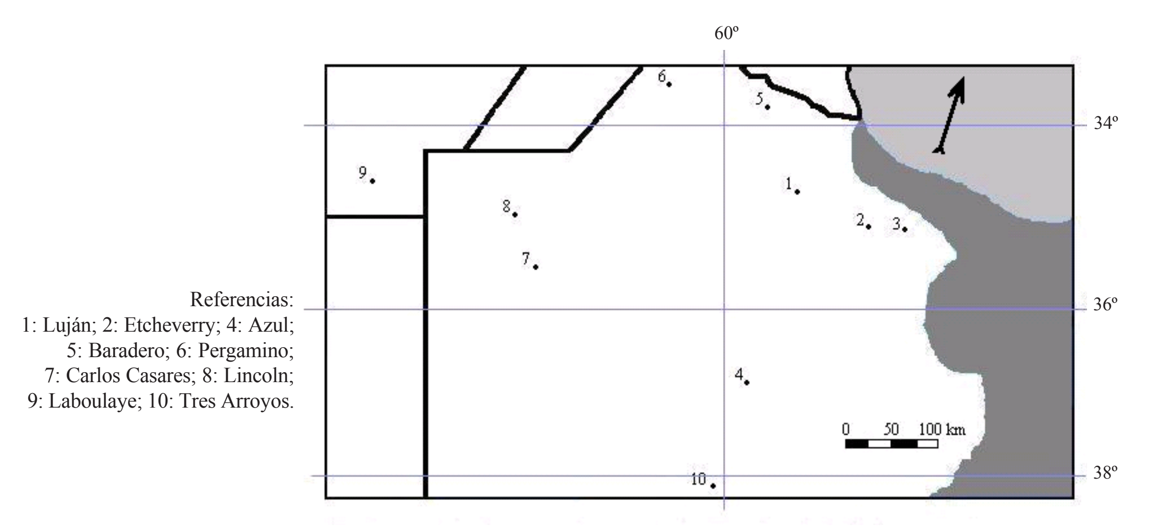


Figura 1. Ubicación geográfica de los suelos estudiados.
Figure 1. Location of the studied soils.

tigo (T); dosis equivalentes de 700, 1.500 y 2.000 kg ha^{-1} de caliza (C700, C1500, C2000) y dolomita (D700, D1500 y D2000); y los mismos tratamientos con el agregado del equivalente a 200 kg ha^{-1} de yeso (C700y, C1500y, C2.000y, D700y, D1500y, D2000y). Los productos fueron aplicados en noviembre de 2006 y el muestreo edáfico se realizó en diciembre de 2007.

Acondicionamiento de las muestras de suelo

Secado a 40 ºC en estufa de aire forzado, desagregado y tamizado por 2 mm.

Determinación de variables químicas

- pH actual: relación suelo:H_2O de 1:2,5, determinación potenciométrica
- pH potencial: relación suelo:KCl 1N de 1:2,5, determinación potenciométrica
- Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y bases de intercambio: se hicieron extracciones a pH 7 y al pH del suelo, respectivamente, según las siguientes metodologías
  - extracción con acetato de NH_4 ($NH_4COO\text{-}CH_3$) 1N pH 7 (SAMLA. SAGPyA, 2004)
  - extracción con NH_4Cl 0,2 M (solución sin comportamiento buffer) (Summer & Miller, 1996).

En ambos casos se procedió de la siguiente manera para las determinaciones (SAMLA. SAGPyA, 2004):

- determinación de CIC por destilación Kjeldahl.
- Ca^{++} y Mg^{++} por complejometria con EDTA (ácido etilendiamino tetraacético)
- Na^+ y K^+ por espectrometría de llama.

- Al^{3+} intercambiable (Bertsch & Bloom, 1996): extracción con KCl 1M y determinación con espectrofotómetro UV.

Análisis estadístico de los resultados

Estadística descriptiva, ANOVA, comparación de medias (Mendenhall *et al.*, 1986).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Acidez y características del complejo de cambio de los suelos estudiados

En la Tabla 1 figuran los datos analíticos obtenidos en las determinaciones realizadas sobre los 10 suelos seleccionados (Tres Arroyos, Lincoln, Bavio, Pergamino, Luján, Baradero, Azul, C. Casares, Etcheverry, y Laboulaye).

Como se desprende de la Tabla 1, los valores de pH actual de los suelos estudiados pueden calificarse entre fuertemente a ligeramente ácidos, y los de pH potencial, entre muy fuertemente a medianamente ácidos (Schoeneberger *et al.*, 2000). Cabe destacar que esto acontece con porcentajes de saturación de bases cercanos al 80% en la mayor parte de los casos. Si se comparan ambos resultados de pH para cada suelo, podría afirmarse que la mayoría de ellos tienen una alta posibilidad de incrementar su acidez actual, en caso de perdida de bases. Esto propiciaría el incremento del Al^{3+} intercambiable y soluble, ya que los valores de pH potencial están en la mayoría de los casos por debajo de 5,5, condición de solubilización de este elemento.

Los rangos de suficiencia relativa de las bases ampliamente aceptados son de 65-85% para el Ca^{2+}, 6 a 12% para el Mg^{2+} y 2 a 5% para el K^+ (Vázquez, 2007). Los suelos

Tabla 1. Acidez y características del complejo de cambio de los suelos estudiados.
Table 1. Acidity and exchange complex of the studied soils.

Tratamientos	Tres Arroyos	Lincoln	Bavio	Pergamino	Luján	Baradero	Azul	C. Casares	Etcheverry	Laboulaye
pH actual	6,4	6	5,5	5,8	5,7	6	5,4	6	5,1	5,1
pH potencial	5,3	5,3	4,4	4,8	5	5,1	4,9	5,8	4,7	4,4
Complejo de cambio (NH_4^+Ac pH 7 1N)										
Ca^{2+} $cmol_c\ kg^{-1}$	13,9	9,1	7,0	9,8	9,5	8,0	12,0	8,1	7,6	6,3
Mg^{2+} $cmol_c\ kg^{-1}$	2,7	3,9	3,0	2,7	2,6	2,3	3,0	2,1	1,7	2,0
Na^+ $cmol_c\ kg^{-1}$	0,4	0,3	0,6	0,3	0,5	0,2	0,1	0,4	0,5	0,2
K^+ $cmol_c\ kg^{-1}$	1,8	1,7	1,1	1,5	1,5	1,4	1,2	1,8	0,7	1,3
CIC $cmol_c\ kg^{-1}$	23,5	17,5	15,2	17,7	16,1	15,1	20,6	19,1	13,5	11,5
Sat. de Ca^{2+} %	73,9	60,7	59,8	68,5	67,4	67,2	73,6	65,3	72,4	64,3
Sat. de Mg^{2+} %	14,4	26,0	25,6	18,9	18,4	19,3	18,4	16,9	16,2	20,4
Sat. de K^+ %	9,6	11,3	9,4	10,5	10,6	11,8	7,4	14,5	6,7	13,3
Sat. Básica (S) %	80,0	85,7	77,0	80,8	87,6	78,8	79,1	64,9	77,8	85,2
Ca^{2+}/ Mg^{2+}	5,15	2,33	2,33	3,63	3,65	3,48	4,0	3,86	4,47	3,15
(Ca^{2+}+ Mg^{2+}) / K^+	9,22	7,65	9,09	8,33	8,07	7,36	12,5	5,67	13,3	6,38
Mg^{2+}/ K^+	1,5	2,29	2,73	1,8	1,73	1,64	2,5	1,17	2,43	1,54
Al^{3+}nterc. mg kg^{-1}	0,28	< 0,01	0,65	< 0,01	0,34	< 0,01	0,54	< 0,01	0,64	1,12
Taxonomía	Argiudol típico	Hapludol típico	Argiudol típico	Argiudol típico	Argiudol típico	Argiudol vértico	Argiudol típico	Hapludol típico	Argiudol típico	Hapludol éntico
Clase text.	Fr	Fr-A	Fr	Fr	Fr	Fr-L	Fr-A	Fr-A-L	Fr-A	F-FA

estudiados poseen una saturación por debajo o cercana al límite inferior de este rango para el caso del Ca^{2+}, pero superiores al rango de normalidad para Mg^{2+} y K^+. Las relaciones Ca^{2+}/Mg^{2+} (3-15) (Ca^{2+} + Mg^{2+}) / K^+ (7-20) y Mg^{2+}/K^+ (13), como interpretación adicional de la disponibilidad relativa, son consideradas normales (Fassbender, 1980; Mora & Demanet, 1999; Anjos Reis *et al*., 1999; Alvarez de Oliveira *et al.*, 2001; Oliveira & Parra, 2003; Zalewska, 2008). El análisis conjunto de estas 3 relaciones, confirmaría la deficiencia relativa generalizada, en especial de Ca^{2+}, en relación a Mg^{2+} y K^+, y en segundo lugar, de Mg^{2+} en relación al K^+. Cabe acotar, que los materiales originales de estos suelos, son ricos en micas e illita (Teruggi, 1957), minerales de alta retención de K^+.

En todos los casos el tenor de Al^{3+} intercambiable está por debajo de niveles considerados tóxicos (Bertsch, 1998). Los mayores valores, sin embargo, se consignan en los suelos de Bavio, Azul, Etcheverry y Laboulaye. En los 4 casos la saturación básica general puede ser considerada normal. Todos ellos poseen pH actual menor o igual a 5,5 y potencial, menor o igual a 4,9. Por debajo de pH 5 la forma dominante es el Al^{3+} soluble, capaz de ser intercambiado. Entre pH 5-5,7 puede formarse otra especie soluble, que es $Al(OH)_2^+$. A valores mayores de pH (5,5-5,8 y hasta 7,5) el Al^{3+} forma $Al(OH)_3^0$ precipitado, por lo tanto la posibilidad de toxicidad de este elemento se reduce drásticamente (McBride, 1994; Zapata Hernández, 2004). Si bien estas son consideraciones generales de las formas solubles e insolubles de este elemento y por lo tanto de su potencial de toxicidad para los vegetales, debe destacarse que la especiación varía fuertemente con la presencia de ligandos inorgánicos, como F^- y orgánicos, como oxalato, citrato y ác. fúlvicos, los que complejándolo pueden solubilizarlo entre pH 5-7, pero, paralelamente, disminuyendo su potencial toxicidad (McBride, 1994). El mecanismo de secreción de ácidos orgánicos como oxalato y citrato, parece ser uno de los desarrollados por especies vegetales tolerantes a niveles altos de Al^{3+} intercambiable (Pérez *et al.*, 2003).

Efecto de las enmiendas sobre la acidez y el complejo de cambio

En la Tabla 2 se muestran los resultados analíticos de los suelos del ensayo de encalado, realizado en un Hapludol éntico de Laboulaye.

De acuerdo a los conceptos expresados previamente, las condiciones de pH son propicias para la presencia de Al^{3+} soluble. Este hecho es comprobado por el contenido de Al^{3+} intercambiable del suelo no encalado, la mayor concentración encontrada dentro de los suelos estudiados (Tabla 1).

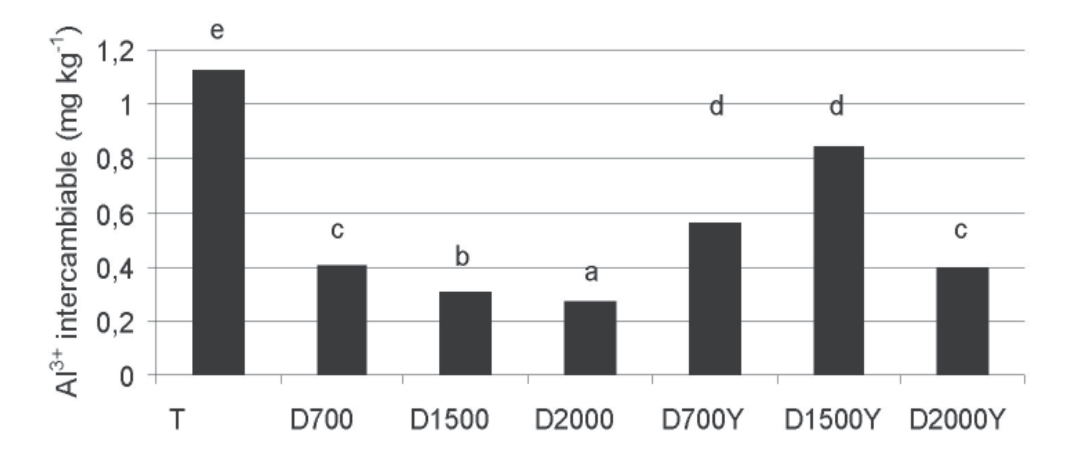
Tabla 2. Efecto de las enmiendas sobre la acidez y el complejo de cambio.
Table 2. Effect of the amendments on the acidity and the exchange complex.

Tratamientos		C 700	D700	C700 Y	D 700 Y	C 1500	D 1500	C 1500 Y	D 1500 Y	C 2000	D 2000	C 2000 Y	D 2000 Y	Testigo
pH Actual		5,9	5,8	6,1	5,9	6,0	5,9	6,0	6,0	6,0	5,9	6,0	6,0	5,1
pH Potencial		5,2	5,5	5,9	4,7	5,1	4,9	5,1	5,2	5,1	4,9	5,1	5,2	4,4
Complejo de cambio (NH_4^+Ac pH 7 1N)														
Ca^{2+}	$cmol_c\ kg^{-1}$	7,7	7,2	7,9	7,9	7,7	7,9	7,9	8,0	8,0	7,7	8,2	8,2	6,3
Mg^{2+}	$cmol_c\ kg^{-1}$	2,1	2,4	2,1	2,2	2,0	2,4	2,1	2,5	2,1	2,5	2,0	2,5	2,0
Na^{+}	$cmol_c\ kg^{-1}$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
K^{+}	$cmol_c\ kg^{-1}$	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	1,5	1,4	1,5	1,4	1,3
Sat. de Ca	%	67,5	64,3	68,1	67,5	68,1	66,4	67,5	65,6	66,7	64,2	67,8	65,6	64,3
Sat. de Mg	%	18,4	21,4	18,1	18,8	17,7	20,2	17,9	20,5	17,5	20,8	16,5	20,0	20,4
Sat. de K	%	11,4	11,6	11,2	11,1	11,5	10,9	12,0	10,7	12,5	11,7	12,4	11,2	13,3
CIC	$cmol_c\ kg^{-1}$	13,5	13,5	13,7	13,7	14,8	15,0	15,0	14,7	15,1	15,2	16,0	15,5	11,5
Ca^{2+}/Mg^{2+}		3,74	3,00	3,82	3,55	3,87	3,29	3,78	3,21	3,82	3,08	4,04	3,25	3,15
$(Ca^{2+}\ Mg^{2+})/K^{+}$		7,65	7,68	7,65	8,02	7,24	7,85	7,44	7,91	6,82	7,23	6,87	7,58	6,38
Mg^{2+}/K^{+}		1,61	1,92	1,59	1,76	1,49	1,83	1,56	1,88	1,41	1,77	1,36	1,78	1,53
Saturación básica (S)	%	70,7	71,9	72,4	72,4	63,8	64,5	65,4	67,5	65,9	64,7	66,5	68,9	85,2

Referencias: C: caliza; D: dolomita; Y: yeso; 700, 1.500 y 2.000: dosis equivalentes en kg ha^{-1}.

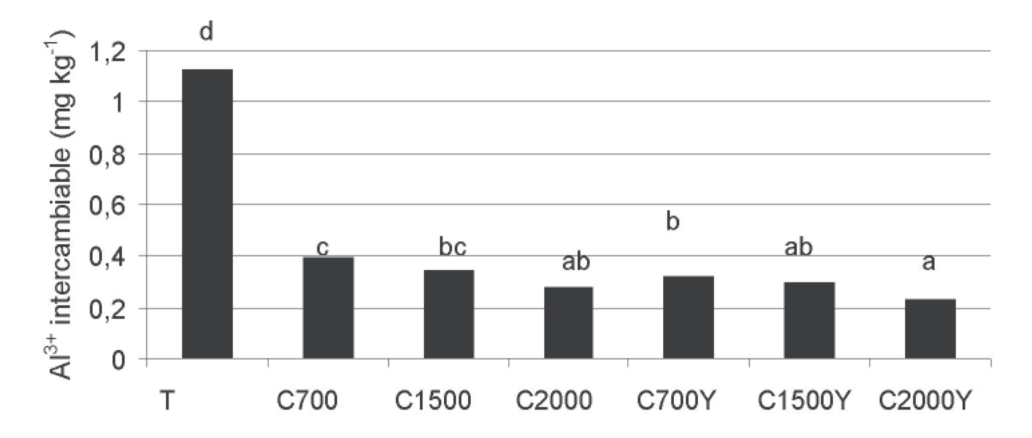
Todos los tratamientos de encalado aplicados elevaron el pH a la condición de moderadamente ácido, reduciendo drásticamente la posibilidad de la presencia de Al^{3+} soluble, por superar el umbral de 5,5 (Tabla 2, Figs. 2 y 3). Sin embargo, debe destacarse que aún así, no permitieron alcanzar el pH óptimo sugerido para la alfalfa, forrajera base de la producción tambera de la zona, es decir, el rango de 6,5 a 7,5, según Porta *et al.* (1999). De la misma manera, los tratamientos de encalado permitirían aumentar para la mayor parte de los tratamientos, aunque ligeramente, el porcentaje de saturación cálcica, tendiendo a reducir, levemente, la magnésica y la potásica, sin alcanzar concentraciones dentro de los rangos óptimos para estos 2 últimos elementos, aspecto mencionado en párrafos precedentes.

En las Figuras 2 y 3 se ilustra el efecto de los tratamientos sobre el contenido de Al^{3+} intercambiable. Dado que el análisis de la varianza demuestra que existe interacción estadísticamente significativa ($p<0,05$) entre los



Referencias: letras distintas sobre las barras indican dif. est. sign. ($p< 0,05$). D: dolomita; Y: yeso; 700, 1.500 y 2.000: dosis equivalentes en kg ha^{-1}

Figura 2. Al^{3+} intercambiable en los tratamientos con agregado de dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) y yeso ($CaSO_4.2H_2O$).
Figure 2. Exchangeable Al^{3+} in the treatments with addition of dolomite ($CaCO_3.MgCO_3$) and gypsum ($CaSO_4.2H_2O$).



Referencias: letras distintas sobre las barras indican dif. est. sign. ($p< 0,05$). C: caliza; Y: yeso; 700, 1.500 y 2.000:dosis equivalentes en kg ha^{-1}.

Figura 3. Al^{3+} intercambiable en los tratamientos con agregado de caliza ($CaCO_3$) y yeso ($CaSO_4.2H_2O$).

Figure 3. Exchangeable Al^{3+} in the treatment with addition of calcite ($CaCO_3$) and gypsum ($CaSO_4.2H_2O$).

factores «tipo de corrector» x «dosis», las figuras mencionadas ilustran el análisis de comparación múltiple de sus combinaciones particulares.

Los tratamientos correctores al aumentar la concentración de Ca^{2+} propiciarían que éste compita por los humatos con los que el Al^{3+} forma complejos solubles, a la vez que precipite como $Al(OH)_3$, no pudiendo jugar en el equilibrio solución externa-interna (Boruvka & Kosák, 2001; Zapata Hernández, 2004). De la misma manera, el Al^{3+} puede formar polímeros con hidroxilos (OH^-), fosfatos (PO_4^{3-}) y silicatos (SiO_4^{4-}), los cuales también disminuyen a pH menores de 5,5, con las mismas consecuencias según McBride (1994). Los mecanismos de reacción de los correctores son, sin embargo, complejos, influyendo sobre ellos el pH, el tamaño de partícula del CO_3^{2-}, la humedad del suelo, la presión de CO_2, entre otros (Zapata Hernández, 2004). Cualquiera sea la reacción, el resultado es el reemplazo de Al^{3+} e H^+ del complejo por Ca^{2+}, con posterior precipitación del Al^{3+} en la solución externa, con liberación de CO_2 a la atmósfera y por lo tanto aumento de pH. La diferencia entre caliza ($CaCO_3$) y dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$), es el número de moles de H^+ que son capaces de reemplazar (Fórmulas 1 y 2).

1) Reacción de las calizas

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$$
$$2\,HCO_3^- + 2\,H^+ \rightarrow 2CO_2 + 2\,H_2O \qquad (1)$$

2) Reacción de las dolomitas

$$CaMg(CO_3)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4\,HCO_3^-$$
$$4\,HCO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O \qquad (2)$$

Las Fórmulas 1 y 2 muestran el mayor poder neutralizante de la dolomita, sin embargo, siendo un carbonato más insoluble, su ventaja respecto de la caliza, sólo se manifiesta en condiciones de mayor posibilidad de solubilización, es decir pH ácido, alta presión de CO_2 y agua, entre otras condiciones.

En ambas Figuras puede constatarse que el agregado de cualquier combinación de corrector y dosis, fue eficiente para disminuir el contenido de Al^{3+} intercambiable. En la Figura 2 puede comprobarse, además, que la adición de yeso a la dolomita reduce la eficiencia del corrector carbonatado. Los tratamientos D1500 y D2000, fueron los más eficaces dentro del corrector dolomita y permitieron alcanzar valores de Al^{3+} intercambiable aproximadamente 4-5 veces inferiores a la condición de testigo.

En la Figura 3 puede comprobarse que el yeso no causa el mismo efecto cuando es agregado con caliza, siendo la dosis de 2000 kg ha^{-1}, la más eficiente en la reducción del Al^{3+} intercambiable. C2000y, disminuyó el contenido de esta especie química más de 5 veces en relación al testigo.

El SO_4^{2-} aportado por el yeso se comporta como una «base de Lewis» y su acción hacia la estabilidad de los átomos es a través de cambios en la relación de coordinación de éstos, promoviendo la precipitación del Al^{3+} como jurbanita ($Al(OH)SO_4$), basaluminita ($Al_4(OH)_{10}SO_4$) y alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), o formando hidróxido de Al^{3+} amorfo (Zapata Hernández, 2004). La forma en que el yeso actúa en cada caso es específica de cada suelo, por lo que sólo se puede ajustar la dosis para su empleo a través de calibraciones empíricas. La formación de estos

compuestos libera H^+, que si no se neutralizan podrían producir una disminución de pH menor o igual a 0,3 unidades como máximo (Sposito, 1989), razón por la cual suele aplicarse en combinación con calizas o dolomitas. Por el contrario, los CO_3^{2-} provocan reacciones de neutralización con su consiguiente aumento de pH. En ambos casos, la consecuencia práctica es comparable, disminución del Al^{3+} intercambiable y soluble. Sin embargo, las reacciones en el suelo son muy complejas, debido a la interacción de factores edáficos, climáticos, tecnológicos, en particular cuando se aplican productos naturales, con la posibilidad de reacción con otros componentes constituyentes de los mismos, y además en forma combinada. Las diferencias obtenidas en la acción del yeso con los correctores sobre el Al^{3+} intercambiable en este trabajo, son una muestra de ello.

En la Tabla 2 puede apreciarse que el aumento de pH provocado por los tratamientos correctores, trae aparejado un incremento de la CIC, determinada a pH 7. Este hecho ya fue informado en la literatura internacional y nacional (Blake *et al.,* 1999; Vázquez *et al.,* 2005). Sin embargo, con la metodología empleada en este caso, una solución neutra con capacidad buffer, se promueve la extracción en una condición de pH cercana a 7, por lo que podría ponerse en duda que el incremento de la CIC se debiera al aumento de las cargas variables negativas de los coloides orgánicos e inorgánicos. Cabe acotar que la evaluación del pH de los extractos de $NH_4COO\text{-}CH_3$ arrojó un valor de 6,90, con diferencias estadísticas no significativas ($p< 0,05$) entre testigo y suelo tratado con correctores. Schulthess *et al.* (1998) informaron que el CO_2 de la atmósfera del suelo es capaz de afectar los fenómenos de adsorción. El CO_2 disuelto en el agua puede formar H_2CO_3, o las especies iónicas HCO_3^- o $CO_3^=$, según el pH edáfico. Esto tiene un efecto significativo sobre el pH de la solución edáfica, influyendo fuertemente sobre los fenómenos de adsorción en coloides de carga variable. Simultáneamente, estas especies iónicas compiten con otros iones en la adsorción sobre los coloides y en general liberan H^+, posiblemente como resultado neto de las reacciones de adsorción (Davis & Kent, 1990). El agregado de correctores carbonatados, puede aumentar más de 100 veces la concentración de CO_2 en la atmósfera edáfica y con ello las consecuencias comentadas (Castelle & Galloway, 1990; Robbins *et al.*, 1990). Por lo expresado, el aumento de la CIC acontecido en el método de extracción con capacidad buffer, probablemente esté afectado por los mencionados fenómenos. Adicionalmente, el método de $NH_4COO\text{-}CH_3$ N pH 7, podría conducir a valores modificados por los siguientes procesos. Cuando se emplea una solución buffer a pH superior al del suelo, se promueve la neutralización de H^+ de los coloides, generando cargas negativas adicionales, por lo que la CIC daría valores superiores a los registrados al pH del suelo. A esta diferencia de CIC se la ha llamado en la literatura acidez potencial (Summer & Miller, 1996). Paralelamente, el empleo de lavados con alcohol a los fines de remover el NH_4^+ en exceso de la solución externa, podría afectar la medida, de momento que esta sustancia tiene una constante dieléctrica de prácticamente la mitad que el agua, aspecto que modificaría el intercambio iónico (Zapata Hernánez, 2004). Rodríguez & Rodríguez (2002) señalan problemas adicionales del método, entre ellos la posibilidad de formar complejos de esfera interna con las arcillas de tipo 2:1 y disolver carbonatos. La presencia de este tipo de arcillas y de carbonatos derivados de las enmiendas, cuestionarían la conveniencia de su empleo en las condiciones de estudio.

A los fines de evaluar la CIC sin modificación del pH, se empleó la técnica de extracción con NH_4Cl 0,2 M (Summer & Miller, 1996), la cual posee la ventaja adicional de no disolver carbonatos (Rodríguez & Rodríguez, 2002) y arrojar resultados menos variables en suelos arcillosos (Henríquez *et al.*, 2005). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Como puede verse en los resultados de la Tabla 3, los valores de la CIC y del Ca^{2+} intercambiable, son inferiores a los evaluados a pH 7 (Tabla 2). Esto se debería a la

Tabla 3. CIC y Ca^{2+} intercambiables evaluados al pH del suelo.
Table 3. CEC and exchangeable Ca^{2+} in reference to soil pH.

Tratamientos		C 700	D700	C700 Y	D 700 Y	C 1500	D 1500	C 1500 Y	D 1500 Y	C 2000	D 2000	C 2000 Y	D 2000 Y	Testigo
Complejo de cambio (NH_4^+Ac pH 7 1N)														
Ca^{2+}	$cmol_c\ kg^{-1}$	6,0b	6,0b	6,3b	6,2b	6,1b	6,3b	6,5b	6,3b	6,2b	6,2b	5,9b	6,5b	5,8a
CIC	$cmol_c\ kg^{-1}$	9,8b	9,8b	10,3b	9,7b	10,0b	10,0b	10,2b	9,8b	10,2b	9,9b	10,4b	10,4b	9,1a

Referencias: letras distintas indican dif. est. sign. ($p< 0,05$). C: caliza; D: dolomita; Y: yeso; 700, 1500 y 2000: dosis equivalentes en kg ha^{-1}.

ausencia de incremento de las cargas variables negativas producidas por el extractante, según se comentó en párrafos precedentes. Los extractos con NH_4Cl 0,2 M dieron valores de pH 5,7 para el testigo y 5,9-6,0 en los tratamientos con corrector. El incremento de pH causado por las enmiendas justificarían el aumento tanto de la CIC como del Ca^{2+} intercambiable evaluados con NH_4Cl. Camargo *et al.* (1997) y Blake *et al.* (1999), entre otros muchos autores, citaron el fenómeno en suelos con predominio de cargas variables en el complejo de cambio. Los resultados hallados en este trabajo comprobarían que el fenómeno ocurriría también en suelos loésicos con menor proporción de cargas variables en la fracción mineral que los estudiados por los citados autores.

Edmeades & Judd (1980) encontraron que el encalado aumenta la selectividad de Ca^{2+} por sobre el Mg^{2+}, aún con enmiendas dolomíticas, lo que justificaría el incremento de la saturación cálcica por sobre la magnésica, en los tratamientos D700/D1500/D2000, con y sin yeso. Sin embargo, puede apreciarse también, que la saturación básica en su conjunto calculada a partir de las determinaciones hechas con $NH_4COO\text{-}CH_3$, tiende a disminuir con los tratamientos correctores (Tabla 2). Este fenómeno ya ha sido citado en la literatura (Zapata Hernández, 2004). Es decir, que el aumento de las cargas variables negativas fruto del pH del extractante utilizado, no es compensado por el incremento de los cationes básicos derivados de la aplicación. Por lo dicho, sería inconveniente utilizar este cálculo de saturación a partir de determinaciones de extractos amortiguados a pH superior al de los suelos evaluados, particularmente cuando los suelos han tenido encalados previos, con la finalidad de hacer recomendaciones de corrección.

Los resultados obtenidos en este trabajo, demuestran que la acidificación, fundamentalmente de origen antrópico, de suelos de la Pradera Pampeana argentina, ha provocado situaciones de deficiencias relativas de nutrientes básicos, particularmente el Ca^{2+}, y ha propiciado el incremento de Al intercambiable, a causa de la disminución de pH por debajo de 5,5 en algunos suelos. La problemática tendría posibilidades de incrementarse, dado los valores de los pH potenciales. Se ha comprobado, sin embargo, que el tratamiento con enmiendas básicas puede revertir el fenómeno, pero es necesaria la experimentación local para ajustar dosis y combinaciones de productos. De la misma manera, los resultados sugieren que la evaluación de la problemática y los beneficios de su tratamiento, deben ser estudiados con metodologías analíticas no habituales para los suelos de la región.

CONCLUSIONES

- Los suelos estudiados presentaron deficiencias relativas generalizadas de Ca^{2+}, en relación a Mg^{2+} y K^+, y en menor medida de Mg^{2+} en relación al K^+.
- Los valores de pH actual entre fuertemente y ligeramente ácidos, se correspondieron con un pH potencial, entre muy fuertemente a medianamente ácido.
- Los correctores propiciaron el aumento de la capacidad de intercambio catiónico y el Ca^{2+} intercambiable.
- El método del acetato de amonio ($NH_4COO\text{-}CH_3$) 1 N pH 7 sobrevalora la CIC real en suelos ácidos, razón por lo que la saturación básica se subestima, desaconsejando su empleo para el diagnóstico de la problemática. La extracción al pH del suelo mediante cloruro de amonio no amortiguado (NH_4Cl 0,2 M) evitaría este perjuicio.
- Si bien el Al^{3+} intercambiable no alcanzó niveles de toxicidad citados por la literatura, el agregado de cualquier combinación de corrector y dosis, fue eficiente para disminuirlo.
- El yeso no modificó el efecto de la caliza sobre el Al^{3+} intercambiable, pero su adición a la dolomita, redujo la eficiencia del $CO_3^{=}$.

AGRADECIMIENTO

A la Asociación Argentina de Consorcios Regionales de Experimentación Agrícola (AACREA), a los ingenieros Gustavo Ardanáz y Andrés Casciani y a la firma Rasafértil S.A por su valiosa cooperación en el ensayo de campo.

BIBLIOGRAFÍA

Alvares de Oliveira, F; QA de Camargo Carmello & HAA Mascarenhas. 2001. Disponibilidades de potássio e sus relações com cálcio e magnésio em soja cultivada em casa de vegetação. *Sci. Agric.* 58(2): 329-335.

Anjos Reis, RPC; JC Rezende Fontes; L. Neves & N. Terra Santos. 1999. Total soil electrical conductivity and critical soil K^+ to Ca^{2+} and Mg^{2+} ratio for potato crops. *Soil Agric.* 56(4): 993- 997.

Bachiega Zambrosi, FC; LR Ferracciú Alleoni & E Fávero. 2007. (a) Aplicação de gesso agrícola e especiação iônica da solução de um Latossolo sob sistema plantio direto. *Cinc. Rural* 37(1): 110-117.

Bachiega Zambrosi, FC; LR Ferracciú Alleoni & E Fávero. 2007. (b) Teores de alumínio trocável após calagem e gessagem em Latossolo sob plantio direto. *Bragantia* 66(3): 487-495.

Bertsch, PM & PR Bloom. 1996. Aluminium. Cap. 18. *In:* Methods of soil analysis. Ed. Bigham J.M. SSSA, Wisconsin, EE.UU. 1390 p.

Bertsch, F. 1998. La fertilidad de los suelos y su manejo. Asociación Costarricense de la Ciencia del Suelo. San José de Costa Rica. 164 p.

Blake, L; KWT Goulding; CJB Mott & AE Johnston. 1999. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodlandygrass at Rothamsted Experimental Station, UK. *European J. Soil Sci.* 50: 401- 412.

Boruvka, L & J Kosák. 2001. Geostatistical investigation of a reclaimed dumpsite soil with emphasis on alumninium. *Soil & Tillage* 59: 115-126.

Burle, ML; A Mielniczuck & S Focchi. 1997. Effect of cropping systems on soils chemical characteristics, with emphasis in soil acidification. *Plant Soil* 190:309-316.

Caires, EF; MT Kusman; G Barth; FJ Garbuio & JM Padilha. 2004. Alterações químicas do solo do milho à calagem e aplicação de gesso. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 23: 315-327.

Camargo, de OA; OM de Castro; SR Viera & JA Quaggio. 1997. Alteração de atributos químicos do horizointe superficial de um latossolo e um podzólico com a calagem. *Sci. Agric*. 54(1-2): 1-8.

Castelle, AJ & JN Galoway. 1990. Carbon dioxide dynamics in acid forest soils in Shenandoah National Park, Virginia. *Soil Sci. Am. J.* 54: 252-257.

Cruzate, GA & R Casas. 2009. Extracción de nutrientes en la agricultura argentina. *Informaciones agronómicas del cono sur* 44: 21-26.

Davis, JA & DB Kent. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Rev. Mineral* 23: 177-260.

Edmeades, DC & MJ Judd. 1980. The effects of lime on the magnesium status and equilibria in some New Zealand topsoils. *Soil Science* 29: 156-161.

Fassbender, HW. 1980. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Ed. IICA. San Jose, Costa Rica. 398 p.

Gelati, P & M Vázquez. 2004. Exportación agrícola de nutrientes básicos en la zona N de la Pcia. de Buenos Aires y el costo de su remediación. Jornada de la Asoc. Argentino Uruguaya de Economía Ecológica, 2, Luján, 12-13 Noviembre 2004. ASAUEE. Lujan, Buenos Aires, Argentina.

Henríquez, M; J Pérez; JM Gascó & O Rodríguez. 2005. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de arena y caolín usando acetato de amonio, acetato de sodio y cloruro de sodio. *Bioagro* 17(1): 59-62.

Huang, JW; JE Shaff; DL Grunes & LV Kochian.1992. Aluminium effects on calcium fluxes at the root apex of aluminium tolerant and aluminium sensitive wheat cultivars. *Plant Physiol* 98: 230-237

Kaminski, J; D Rheinheimer dos Santos; L Colpo Gatiboni; G Brun & L Souza da Silva. 2005. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 29(4): 573-580.

Limousin, G & D Tessier. 2007. Effects of no-tillage on chemical gradients and topsoil acidification. *Soil & Tillage Research* 92: 167-174.

Lindsay, WL. 1979. Chemical equilibrium in soils. John Wiley and Sons. New York. p. 34-49.

McBride, MB. 1994. Environmental chemistry of soils. Wiley Interscience, New York.

Mendenhall, W; R Scheaffer & D Wackerly. 1986. Estadística matemática con aplicaciones. Ed. Grupo Editorial Iberoamericana, California,USA 751 p.

Michelena, R; C Irurtia; F Vavruska; R Mon & A Pittaluga. 1989. Degradación de suelos del Norte de la Región Pampeana. Publicación técnica 6. INTA.

Mitsuru, T; S Hiradate & M Saigusa. 1999. Chemical species of Al in a gypsum-treated Kitakami Andosol. *Soil Sci. Plant Nutr.* 45(2): 279-285.

Mora, M & R Demanet. 1999. Uso de enmiendas calcáreas en suelos acidificados. *Frontera Agrícola (Chile)* 5(1-2): 43-58.

Oliveira, EL & MS Parra. 2003. Resposta do feijoeiro a relações variáveis entre cálcio e magnesio na capacidade de troca de cátions de latossolos. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 27(5): 859-866.

Pérez, JC; NW Osorio & J Lotero C. 2003. Tolerancia de cinco leguminosas al aluminio en solución nutritiva. *Revista Facultad Nacional de Agronomía* 56(1): 1805-1811. Medellín. Colombia.

Porta, J; M López Acevedo & C Roquero. 1999. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ed. Mundo Prensa, Madrid, 2° Ed. 849 p. Porta, J; M López Acevedo y C. Roquero *(eds.)*. 1999. Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. 2da Ed. Ediciones Mundi Prensa, Madrid.

Rengel, Z. 1992. Role of calcium in aluminium toxicity. *New Phytol.* 121: 499-513.

Rengel, ZD & L Robinson. 1989. Aluminium effects on growth and macronutrient uptake in annual ryegrass. *Agronomy Journal* 81: 208-215.

Robbins, GA; BG Deyo; MR Temple; JD Stuart & MJ Lacy. 1990. Soil-gas surveying for subsurface gasolina contamination using total organic vapor detection instruments. Part II. Field experimentation. *Ground WWater Monit. Rev.* 10(4): 110-117.

Rodríguez, O & A Rodríguez. 2002. Comparación de la CIC en dos suelos, utilizando acetato de amonio, acetato de sodio y cloruro de amonio. *Rev. Fac. Agronomía* 19(4): 253-263. Caracas. Venezuela.

SAGPYA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación Argentina. Dirección de Producción Agrícola). 2004. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos (SAMLA). Versión Electrónica. ISBN 987-9184-40-8.

Schoeneberger, PJ; DA Wysocky; EC Benham & WD Broderson. 2000. Libro de campaña para descripción y muestreo de suelos. Versión 1.1. Instituto de Suelos, Centro de Recursos Naturales, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Argentina. Traducción en español del «Field Book for Describing and Sampling Soils», 1998. Centro Nacional de Relevamiento de Suelos, Servicio de Conservación de Recursos Naturales, Dto. de Agricultura EE.UU., Linconl, Nebraska 9 (10)p.

Schulthess, CP; K Swanson & H Wijnja. 1998. Proton adsorption on an aluminum oxide in the presence of bicarbonate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 136-141.

Spósito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press. New York, 273 p.

Summer, ME & WP Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. En Methods of Soil Analysis. SSSA Book Series: 5, Part 3. Chemical Methods. Chapter 40: 1201-1229. Madison, Wisconsin, USA. 1390 p.

Tang, C. 1998. Factors affecting soil acidification under legumes I. Effect of potassium supply. *Plant Soil* 199: 275-282.

Teruggi, ME.1957.The nature and origin of argentine loess. *Journal of sedimentary petrology* 27(3): 322-333.

Vázquez, M; P Gelati & D Santos Sbuscio. 2005. Efecto del agregado de calcio y magnesio sobre el complejo de cambio de un Argiudol Típico y su relación con el rendimiento de alfalfa. Simposio Uruguayo-Argentino Impacto de la Intensificación Agrícola en el Recurso Suelo. 6 y 7 /10. Colonia. Uruguay.

Vázquez, ME. 2007. Calcio y Magnesio del suelo. Encalado y enyesado. Fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Ed. Echeverría H, García F. INTA, Cap. 8: 161-188. 525 p.

Zalewska, M. 2008. The effect of various calcium, magnesium, potassium and hydrogen saturation of CEC on the yield and mineral composition of sunflower. *Pol. J. Natur. Sc.* 23(2): 347-365.

Zapata, Hernández R. 2004. Química de la acidez del suelo. Cali, Colombia. ISBN 958-33-6712-5. 208 p.